

Japanese Pat. JP-A-2002-92959 (2002)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an optical recording medium, e.g. phase change type optical disk, magneto-optical disk, organic coloring matter type DRAW optical disk, etc., wherein chemical stability of a silver reflectively radiating layer having an alloy layer formed by adding an element to a silver-copper based alloy consisting essentially of silver as a light reflecting layer laminated and deposited on a substrate is enhanced and excellent reliability and durability are exhibited.

SOLUTION: In the optical recording medium wherein the light reflecting layer laminated and deposited on the substrate is the silver-copper based alloy layer consisting essentially of silver, the alloy layer contains 4-15 wt.% copper of the main constituent element and 0.5-30 wt.% of at least one element of Al, Zn, Cd, Sn, Sb, Ir and the like as the added element to 100 wt.% silver in its element composition ratio (at.%).

Samples of Ag-15.9at%Bi-0.83at%Sb and Ag-8.0at%Cu-3.8at%Al-0.83at%Sb are disclosed.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-92959
(P2002-92959A)

(43) 公開日 平成14年3月29日 (2002.3.29)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
G 1 1 B 7/24	5 3 8	G 1 1 B 7/24	5 3 8 E 5 D 0 2 9
11/105	5 3 1	11/105	5 3 1 Q 5 D 0 7 5

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2000-285257 (P2000-285257)

(22) 出願日 平成12年9月20日 (2000.9.20)

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72) 発明者 小名木 伸晃

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(72) 発明者 針谷 良人

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(72) 発明者 伊藤 和典

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

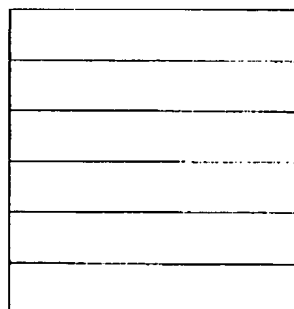
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光記録媒体

(57) 【要約】

【課題】 基板上に積層成膜される光反射層が銀を主成分とする銀-銅系の合金に、更に他の元素が添加される合金層を光反射層とする銀反射放熱層の化学的安定性が向上し、優れた信頼性と耐久性を発揮させる相変化型光ディスク、光磁気型ディスク、有機色素型追記光ディスク等の光記録媒体を提供することである。

【解決手段】 基板上に積層成膜される光反射層が、銀を主成分元素とする銀-銅系の合金層である光記録媒体において、前記合金層を形成する元素組成比 (at %) が、銀100重量%当たり、銅4~15重量%範囲にある主構成元素に、更に添加元素としてAl、Zn、Cd、Sn、Sb、Ir等の1種又は2種以上の元素0.5~30重量%範囲である光記録媒体である。



樹脂保護層 6
反射放熱層 5
第2保護層 4
相変化記録層 3
第1保護層 2
基板 1

光入射側

【特許請求の範囲】

【請求項1】基板上に積層成膜される光反射層が、銀を主成分元素とする銀-銅系の合金層である光記録媒体において、前記合金層を形成する元素組成比(a t %)が、銀100重量%当たり、銅4～15重量%範囲にある主構成元素に、更に添加元素としてアルミニウム0.5～30重量%範囲であることを特徴とする光記録媒体。

【請求項2】基板上に積層成膜される光反射層が、銀を主成分元素とする銀-銅系の合金層である光記録媒体において、前記合金層を形成する元素組成比(a t %)が、銀100重量%当たり、銅4～15重量%範囲にある主構成元素に、更に添加元素として亜鉛0.5～2重量%範囲であることを特徴とする光記録媒体。

【請求項3】基板上に積層成膜される光反射層が、銀を主成分元素とする銀-銅系の合金層である光記録媒体において、前記合金層を形成する元素組成比(a t %)が、銀100重量%当たり、銅4～15重量%範囲にある主構成元素に、更に添加元素としてカドミニウム0.5～5重量%範囲であることを特徴とする光記録媒体。

【請求項4】基板上に積層成膜される光反射層が、銀を主成分元素とする銀-銅系の合金層である光記録媒体において、前記合金層を形成する元素組成比(a t %)が、銀100重量%当たり、銅4～15重量%範囲にある主構成元素に、更に添加元素として錫0.5～5重量%範囲であることを特徴とする光記録媒体。

【請求項5】基板上に積層成膜される光反射層が、銀を主成分元素とする銀-銅系の合金層である光記録媒体において、前記合金層を形成する元素組成比(a t %)が、銀100重量%当たり、銅4～15重量%範囲にある主構成元素に、更に添加元素としてアンチモン0.5～5重量%範囲であることを特徴とする光記録媒体。

【請求項6】基板上に積層成膜される光反射層が、銀を主成分元素とする銀-銅系の合金層である光記録媒体において、前記合金層を形成する元素組成比(a t %)が、銀100重量%当たり、銅4～15重量%範囲にある主構成元素に、更に添加元素としてアルミニウム、亜鉛、カドウム、錫、アンチモン、イリジウムの群から選ばれる少なくとも2種以上の元素が0.1～5重量%範囲であることを特徴とする光記録媒体。

【請求項7】基板上に積層される前記光反射層の間に、有機色素記録層を設けることを特徴とする請求項1～6の何れかに記載の光記録媒体。

【請求項8】基板上に積層される前記光反射層の間に、無機相変化型記録層を設けることを特徴とする請求項1～6の何れかに記載の光記録媒体。

【請求項9】基板上に積層される前記光反射層の間に、光磁気記録層を設けることを特徴とする請求項1～6の何れかに記載の光記録媒体。

【請求項10】基板上に積層される前記光反射層の間

に、無機合金化型記録層を設けることを特徴とする請求項1～6の何れかに記載の光記録媒体。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、光記録媒体に関し、より詳細には、基板上に積層成膜される光反射層が銀を主成分とする銀-銅系の合金に、更に他の元素が添加されてなる合金層を光反射層とする光記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から、光記録媒体の光反射層として、金やアルミニウム合金が広く用いられている中で、近年、光反射性に優れ、金等と比べて低廉である銀合金が用いられている。

【0003】すなわち、金は化学的に安定で光反射率も高く、熱伝導率も高いことから、CD-Rなどに用いられていた。しかしながら、金は高価であることから、安価で比較的高い光反射率を有するアルミニウム合金が、CD、DVD、MO及びCD-RW等の記録系の光ディスクにも広く用いられている。一方、銀は、金同様に反射率や熱伝導率が大いことから、すべての光ディスクに有用とされ、また、金に比べて安価な金属である。

【0004】また、このような合金系の光反射層を基板上に成膜させる一般的なスパッタリング法において、銀のその成膜レートは、アルミニウムの約3倍はやく高速で成膜できる。ところが、従来から周知の如く、銀は、化学的安定性に劣り光ディスクに用いた場合、その信頼性が落ちるため、これを解消させるためから、銀に高価なPdを添加した銀-Pd合金が提案されていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】以上のような状況にあつて、光記録媒体に設けられている光反射層においては、銀の光反射率が、金と同等で、また、金以上の熱伝導率を有していることから、銀反射層を用いた光ディスクでは、特に再生専用型、記録型を問わず、優れた初期特性を発揮することが知られている。

【0006】しかしながら、既に上述する如く、銀は化学的に安定でなく、光記録媒体の光反射層に用いた場合に、その隣接する層からの各種物質による化学的な影響や、置かれている環境下において、特に取り込まれる水分等の影響を受けて特性変化を来しやすい。これによって、光記録媒体を長期に使用した場合に、特に光反射率が低下して再生できなくなることや、再生時のエラー発生が多くなる等の課題を多く抱えているのが実状である。そこで、既に上述した如く、銀の化学的安定性を向上させるために、従来から高価なパラジウムやロジウム等を添加した銀合金が検討されていたのである。

【0007】従って、本発明の目的は、このような従来の課題に鑑み、アルミニウム合金より反射率が高く、高速成膜性に優れ、しかも、金や銀のパラジウム又はロジ

ウム合金等よりも安価である銀合金系の光反射層を用いてなる光記録媒体を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】以上から、本発明によれば、基板上に積層成膜される銀-銅系の合金に、更に他の元素種を添加することで、銀の高反射率、高熱伝導率及び高速成膜性等の特性を損なわず、しかも、化学的安定性等が一層向上させることができる安価な銀-銅系の合金を光反射層とする光記録媒体を提供する。

【0009】この本発明による光反射層は、銀元素を主成分とする銀-銅系の合金に、更に他の添加元素として、アルミニウム、亜鉛、カドミウム、錫、アンチモン及びイリジウムの群から選ばれた1種の元素、又はこれらの群から選ばれた2種以上の元素を添加してなる合金層であることが特徴である。

【0010】すなわち、基板上に積層成膜される光反射層が、その元素組成比(at%)で表して、主構成成分が、銀元素100重量%に対して、銅元素が4~15重量%の範囲にある銀-銅系の合金に、更に上述する添加元素の何れか1種、又は何れか2種以上の元素を0.1~30重量%の範囲で含有する銀-銅系の合金層である。

【0011】

【発明の実施の形態】これによって、本発明による基板上に積層成膜される光反射層は、銀の高反射率、高熱伝導率及び高速成膜性等の特性を損なわず、しかも、従来の銀合金では達成しえなかった化学的安定性を著しく向上させることを可能にさせたものである。

【0012】そこで、本発明による銀-銅系の合金において、銀100重量%に対して、好ましくは、銅が4~15重量%の範囲にあることが好適である。その含有率が4重量%未満では、銀に化学的安定性を付与することができず、一方、その含有率が15重量%を超えると、光学定数が銀と大きく異なってきて光ディスクの光学設計が難しくなり好ましくない。

【0013】また、本発明においては、このような主構成元素の銀-銅系の合金に、アルミニウム、亜鉛、カドミウム、錫、アンチモン等を元素を添加することで、更に銀の化学的安定性を向上させているのである。これらの添加元素も添加量が多すぎると、反射層の光学定数が銀とは異なってきて光記録媒体としての反射率の低下などを引き起こすので好ましくない。

【0014】本発明の光記録媒体は、再生専用型、追記型、書き換え型いずれのタイプの光記録媒体にも適用できる。いずれの光記録媒体も反射膜の成膜には、一般的に用いられているスパッタリング法で適宜成膜でき、しかも、本発明による銀-銅系の合金は、銀としての高いこの成膜レートを損ねないことから、この銀-銅系の合金は、上述する記録媒体に対し、高い生産性を発揮することができる。

【0015】以下に、本発明による光記録媒体の実施の形態を図1~5を参照して説明する。そこで、図1において、相変化型光記録媒体(ディスク)の概念断面構造図で、基板1上に、第1保護層2-相変化型記録層3-第2保護層4-光反射層(放熱層)5-樹脂保護層6の順に積層成膜されている。なお、DVD系の光ディスクではこれが2枚貼り合わされた構造になる。また、本発明において、誘電体第1保護層2、相変化型記録層3、誘電体第2保護層4、光反射層5等は、適宜好適にスパッタリング法で真空中で連続成膜される。また、成膜方法として、イオンプレーティングや、真空蒸着等の用いられるが、コスト、成膜の制御性等から、マグネトロンスパッタリング法が好適である。

【0016】基板1は、記録再生用の光が透過する透明な物質であり、一般的にはポリカーボネート樹脂やガラスが用いられる。その基板厚さは、例えば、CD系は1.2mm、DVD系は0.6mmである。また、基板にはアドレス情報を記録したり、トラッキングサーボのために、凹凸のピットやグルーブが形成される。また、通常、スパッタリング法で形成され誘電体第1保護層2は、相変化型ディスクの場合は、 $ZnS-SiO_2$ や TaO_x が一般的であり、光学的に透明で記録膜を水分やガスから遮断する能力が求められる。

【0017】その膜厚は、通常、40~250nmの範囲で、例えば、CD系は40~90nm、DVD系は50~100nmが一般的である。光学的な光閉じ込めと、基板への熱遮断および記録膜へのガスや水分の遮断等の観点から、この膜厚が決定され、従って、例えば、記録・再生の光波長が変われば膜厚も変化する。

【0018】また、相変化型記録層3は、記録時の熱によって光学定数が変化し、その記録マークを形成する物質としては、例えば、 $GeSbTe$ 、 $InSbTe$ 、 $AgInSbTe$ 等が挙げられる。これらのカルコゲナイド化合物は、結晶と非晶質状態で記録、未記録の違いを作り、再生する。

【0019】また、その膜厚は、通常、5~100nm範囲で、好ましくは、12~30nmであることが好適である。この膜厚が上限値より厚すぎると、記録時の熱干渉が大きくなり、小さなマークの大きさのばらつきが大きくなって、信号の時間軸揺らぎが大きくなってエラー率が大きくなる傾向にある。一方、下限値より薄すぎると、再生光での弱い熱でも記録マークが熱揺らぎを引き起こして消去されやすくなり好ましくない。

【0020】この記録層の組成は、目的によって異なるが、一般的には $Ge_2Sb_2Te_5In_3SbTe_2$ の元素組成の化合物であり、書き換え型CDでは $Ag_{10}In_{10}Sb_{55}Te_{25}$ (at%)が好適に使われている。

【0021】また、誘電体第2保護層4は、第1保護層2とほぼ同じ特性が求められ、一般的には第1保護層2と同じ材料を用いる。膜厚は10~100nm範囲で、

記録時の熱を記録層から速やかに光反射層（放熱層）へ流すため、好ましく、10～30nm範囲の厚さであることが好適である。

【0022】記録密度や繰り返し書き換えをあまり重視しない場合は、この誘電体第2保護層4を厚くしても良い。この場合、記録感度が良くなる。また、記録マークと消去部の反射率がほぼ同等で位相差が大きく、消し残りの生じにくい位相差再生メディアを作ることができる。

【0023】本発明による光記録媒体は、光反射層（放熱層）が、既に上述した如くの銀-銅系の合金であり、耐食性が向上させてはいるが、従来から公知のAl合金系ほどでない。従って、この誘電体第2保護層には硫酸を含むZnS-SiO₂はあまり好ましくなく、例えば、AlN、GeN等の窒化物や、TaO_xのような酸化物が好ましい。

【0024】また、光反射層5（放熱層）は、上述した如く、通常スパッタリング法で形成され、既に上述した如く、銀100重量%当たり、銅4～15重量%を含有し、更にアルミニウム、亜鉛、カドウム、錫、アンチモン、イリジウムの群から選ばれた1種の元素又はこれらの2種以上の元素を0.1～5重量%範囲で添加してなる銀-銅系の合金である。なお、この添加元素がアルミニウムの場合は、30重量%まで添加することができる。それは、アルミニウムが、光学特性、熱特性も銀の次に優れているからであるが、あまり多いとスパッタリングのレートが下がり、好ましくない。

【0025】この膜厚は、光反射率の面から、好ましくは、50nm程度あれば十分であるが、放熱の面からはこれより厚い方が好適で、通常、80～250nm範囲である。あまり厚すぎるのは生産上、タクトが長くなり好ましくない。また、反射率、放熱の面からは純銀が最良である。したがって銀以外の物はあまり入れない方がよい。耐腐食性の面から上記の組成範囲が反射率と両立できる範囲である。そこで、本発明において、銅は、必須の銀-銅系合金の主構成元素であって、更なる添加元素としてのアルミニウム、亜鉛、カドミウム、錫、アンチモン、イリジウム等は、既に上述した如く、その単独又は2種以上を組合わせ使用されるが、スパッターゲットのコストが高くなる観点から、好ましくは、これらの選ばれた1種の添加元素でよい。本発明においては、多すぎると、反射率や、熱伝導率と低下させて好ましくない。

【0026】また、樹脂保護層6はCD系のような単板メディアでは、成膜された膜を保護するために設けられる。また、DVD系では保護のためと、2枚貼り合わせるための接着層としての働きを兼ねる。通常、有機系の紫外線硬化型樹脂などが用いられる。その膜厚は1～100μm範囲で、スピンコート法等で塗布される。スプレー式、ロールコート式でも差し支えない。樹脂フィルム

をロールで貼ることもある。

【0027】この相変化型光記録媒体（光ディスク）では、図1に示すように、基板1側から記録用の光を照射して、相変化記録層3を相変化させて、光学定数を変えて情報信号を記録する。そして記録時より弱い再生光を当てて、記録層の光学定数変化を光の反射率変化として再生する。また、本発明による銀-銅系の合金の光反射層（放熱層）は、従来から一般的なアルミニウム合金系の反射放熱層を用いた相変化型光ディスクと遜色ない記録・再生特性を発揮する。また、熱伝導がアルミニウム合金よりも良いために繰り返し書き換え特性は、この銀-銅系光反射膜のディスクの方が好適である。また、反射放熱層の成膜時間もアルミニウム合金を同じ厚さ成膜するのに比べ約1/3でよく、これによって、ディスク製造上のタクトタイム短縮に大きく効果的であり、コスト低減を可能にする。更に、本発明による光反射層を用いたディスクは、純銀の光反射層のディスクに比べて銀の耐腐食性が良いために信頼性と耐久性が向上し、例えば、高温高湿下での保存試験を行った時のエラー率の増加を抑えることができる。

【0028】図2は本発明の別の実施形態である追記型光記録媒体（光ディスク）の概念断面構造図を示し、基板7は、図1の相変化型ディスクと同様で、基板7上に、有機色素型記録層8-光反射層（放熱層）9-樹脂保護層10の順に積層成膜されている。

【0029】この有機色素記録層8は、記録用の光によって光学的性質や物理的形状が変化する有機物質であり、シアニン色素、フタロシアニン色素等が用いられ、細かい構造は使用する光の波長によって異なる。また、この有機色素記録層は有機色素を有機溶媒に溶解して、基板上にスピンコート法で成膜される。また、この有機色素記録層の膜厚は、記録感度、光の波長、記録層の材質などによって適宜変えられ、120～150nmの範囲で使用される。

【0030】光反射層9は、図1に用いられた同様の本発明による光反射層が用いられる。その膜厚は、50～200nmの範囲で使用され、これより薄いと、ディスクの反射率が低すぎる。また、厚すぎると、記録感度が悪くなる。また膜の付着力が低下し、保存信頼性を劣化させる。更には、反射膜成膜中の、紫外線や熱が有機記録層に悪影響を与え、ディスクの記録再生特性を悪化させる。また、樹脂保護層10は図1の相変化型ディスクの保護層6と同様である。

【0031】また、この構成の追記型光ディスクでは、図2に示す如く、基板7側から記録光を照射して有機記録層の光学定数及び形状を変化させて情報信号を記録する。再生時には記録時よりも弱い光を照射して反射率変化として情報を読み出す。また、従来の追記型光ディスクは反射膜として金が一般的であった。これはディスクの反射率が大きいからであるが高価であった。しかしな

から、本発明による光反射層を用いることで、金に比べ、安価で、かつ反射率も同等であるが、保存信頼性が、金に比べ、従来の銀系は劣化して使用できなかったが、本発明によって、銀に高価なパラジウムを添加したものに代替使用できる、安価な銀-銅系合金で高温高湿試験後のエラーの増えないディスクを提供することができた。

【0032】図3は、本発明の別の実施形態である光磁気型光記録媒体（光ディスク）の概念断面構造図を示し、基板11は、図1の相変化型ディスクと同様で、基板11上に、第1保護層12-光磁気型記録層13-第2保護層14-光反射層（放熱層）15-樹脂保護層16の順に積層成膜されている。誘電体第1保護層12は通常スパッタリング法で形成され、光磁気型ディスクの場合は、 SiNx や AlN が一般的である。光学的に透明で記録膜を水分やガスから遮断する能力が求められる。また、この膜厚は40~250nmの範囲にあり、光学的な光閉じ込めと、基板への熱遮断および記録膜へのガスや水分の遮断等の観点から膜厚は決定され、例えば、記録再生の光波長が変われば膜厚は変動する。

【0033】光磁気記録層13は、通常スパッタリング法で形成され、通常、希土類と遷移金属の合金が使用されている。ミニディスクなどでは TbFeCo を用い、膜厚は10~30nmの範囲にあり、これは光を透過させて性能指数を大きくするためと、相変化型記録媒体と同様に記録時の熱のにじみを減らして再生信号の時間軸揺らぎを小さくするためである。

【0034】なお、光だけでオーバーライトを行う場合や、再生光スポットの限界より小さな記録マークを再生する「GIGAMO」規格のディスクなどでは記録層は複数の GdFeCo 、 GdFe 、 DyFeCo 、 GdTbFeCo 等の磁性層より形成されており、合計の磁性記録層の膜厚は、80~200nmの範囲にある。この場合は第2保護層14、光反射層（放熱層）15には光は達しないので反射放熱層の役割は放熱だけになる。

【0035】また、誘電体第2保護層14は、通常スパッタリング法で形成され、記録層が10~30nmの膜厚範囲にある時は、透明な材料であるが記録層が厚い場合は不透明でも良い。通常、この誘電体第1保護層と同じ材料を用いる。膜厚は10~100nmの範囲にある。また、記録時の熱を記録層から速やかに光反射層（放熱層）15へ流すため、10~30nm程度の厚さにするのが好適である。しかし、熱に対する敏感さが相変化型に比べて緩いため、誘電体第2保護層の厚さはあまり厳密である必要はない。光反射層15は、図1に用いられた同様の本発明による光反射層が用いられる。その膜厚は、反射率の面では50nm程度あれば十分であるが放熱の面からはこれより厚い方が良く、80~200nm程度が一般的である。あまり厚すぎるのは生産上、タクトが長くなり好ましくない。樹脂保護層16は

ミニディスクのような単板メディアでは、成膜された膜を保護するために設けられている。5.25インチデータ用ディスクでは保護のためと、2枚貼り合わせるための接着層としての働きを兼ねている。一般的に有機系の紫外線硬化型樹脂などが用いられる。厚さは1~100 μm 程度が一般的であり、スピンコート法で塗布される。また、スプレー式、ロールコート式でも差し支えない。樹脂フィルムをロールで貼ることもある。

【0036】この光磁気型ディスクでは基板11側から記録用の光を照射して、光磁気記録層13の磁化方向を変えて、情報信号を記録する。そして記録時より弱い再生光をあて、記録層の磁化方向変化を光の偏光面の回転として再生する。また、銀合金の反射放熱層は従来一般的なアルミニウム合金系の反射放熱層を用いた光磁気ディスクと遜色ない記録再生特性を持つ。熱伝導がアルミニウム合金よりも良いために多少薄めでも良く、さらに記録パワーマージンが広がる。更に、反射放熱層の成膜時間もアルミニウム合金を同じ厚さ成膜するのに比べ約1/3でよかった。これはディスク製造上のタクトタイム短縮に大きく効果的であり、コスト低減が可能である。

【0037】図4は、本発明の別の実施形態である無機合金化型追記型光記録媒体（光ディスク）の概念断面構造図を示し、基板17は、図1の相変化型ディスクと同様で、基板17上に、合金化記録層18-合金化記録19-光反射層（放熱層）20-樹脂保護層21の順に積層成膜されている。この記録層17、18の2層に分かれていて、通常スパッタリング法で形成され、膜厚は合計で10~100nmの範囲にある。また、記録層としては、例えば、 Bi_2Te_3 と Sb_2Te_3 との組み合わせが挙げられる。記録時に強い光を当てるとその熱で記録層2層が混ざり合って合金化して光学定数が変化する。このため、不可逆変化するので1回限りの追記型ディスクとなる。再生は光を当てて光学定数の変化を反射率変化として読み出すことができる。また、光反射層（放熱層）20は、図1~図3で用いた本発明による同様のものを使用することができ、その特性、膜厚等の全てが既に上述した通り全く変わらないものである。

【0038】この無機合金化型光ディスクは、基板17側から記録用の光を照射して、記録層17、18を合金化させて、光学定数を変えて情報信号を記録する。そして再生光をあて、記録層の光学定数変化を光の反射率変化として再生する。また、銀合金の反射放熱層は従来一般的なアルミニウム合金系の反射放熱層を用いたディスクと遜色ない記録再生特性を持つ。また、反射放熱層の成膜時間もアルミニウム合金を同じ厚さ成膜するのに比べ約1/3でよかった。これはディスク製造上のタクトタイム短縮に大きく効果的であり、コスト低減が可能である。更には、本発明による銀-銅系の合金を用いたディスクは純銀反射膜のディスクに比べて銀の耐腐食性が

良いために信頼性と耐久性が改善している。高温高質下での保存試験を行った時のエラー率の増加が抑えられる。

【0039】図5には、本発明の別の実施形態である、相変化型光記録媒体（光ディスク）の概念断面構造図で、基板22上に、第1保護層23-相変化型記録層24-第2保護層25-樹脂保護層（光透過層）26の順に積層成膜されている。これは、膜面側から記録再生する光ディスクである。図1の相変化型ディスクと成膜する順を逆にした形態となっている。この場合、基板を通さない光で記録再生するので、基板と記録再生光の傾きによる収差の発生が抑えられ、結果的に高い倍率の対物レンズを用いることができるので記録密度を高められる。この本質的特徴からこの構成の記録層は相変化型に限られるものではなく、光磁気型、有機色素記録型、無機合金型、位相ビット再生専用型のいずれにも適用できる。また、基板22は、アドレス情報や、トラッキングのために凹凸ビットやグルーブが形成されているのは他のディスクと同様であるが、光が透過しないために透明である必要はない。このため、従来一般的なポリカーボネート樹脂やガラスのみならず、ニッケル板などの金属板などでもよい。

【0040】また、光反射層（放熱層）は、図1～図3で用いた本発明による同様のものを使用することができ、その特性等の全てが既に上述した通り全く変わらないものである。また、膜厚は反射率の面では50nm程度あれば十分であり、放熱の面からは基板材質と密接に関係し、金属基板のように熱伝導が良い場合は反射放熱層を厚くする必要はない。反射率、放熱の面からは純銀が最良である。したがって銀以外の物はあまり入れない方がよい。耐腐食性の面から上記の組成範囲が反射率と

両立できる範囲である。また、銀-銅系の合金の特徴としてスパッタリングした膜の表面性がきわめて良いことから、この記録媒体の場合、反射層以外の全ての膜は反射層の上に順にスパッタされるために反射層表面の滑らかさが影響する。銀合金の良好な表面性が他の全ての層の表面性を滑らかにする。これはディスクの記録再生特性のノイズを小さくすることに役立っている。

【0041】

【実施例】以下に本発明を実施例で更に説明するが、本発明はこれらにいささかも限定されない。

【0042】実施例1

直径120mm、板厚0.6mm、ピッチ0.74μmの螺旋状のグルーブが形成されたポリカーボネート基板を用いて、相変化型光ディスクを試作した。誘電体第1保護層はZnS-20at%SiO₂の75nm、記録層はAg₈In₁₂Sb₅₅Te₂₅(at%)の15nm、誘電体第2保護層は(Ge-1wt%Al)Nの20nm、光反射層（放熱層）は銀-銅系合金の150nm、その主構成元素の銀-銅系合金と、その添加元素の元素組成比(at%)を表1に示す。

【0043】成膜は全てアネルバ製インラインスパッタリング装置ILC-3105を用いてスパッタリング法で行った。ガス圧力は2mTorrである。光反射層の組成はあらかじめこの組成で作成した合金ターゲットを用いた。また、スパッタの後、紫外線硬化樹脂の大日本インキ製SD301をスピコートし、紫外線で硬化させた。その後、同様のプロセスで作成した別のディスクと記録面同士を粘着シートで貼り合せた。紫外線硬化樹脂と貼り合せシートの合計厚さは約50μmであった。

【0044】

【表1】

実施例	反射放熱層材質	高温高湿試験後の エラー増加
1a	Ag-10wt%Cu-1wt%Al	○
1b	Ag-4wt%Cu-5wt%Ir	○
1c	Ag-15wt%Cu-0.1wt%Al	○
1d	Ag-8wt%Cu-2wt%Zn	○
1e	Ag-10wt%Cu-1wt%Cd	○
1f	Ag-10wt%Cu-1wt%Sn	○
1g	Ag-10wt%Cu-1wt%Sb	○
1h	Ag-5wt%Cu-5wt%Al	○
1i	Ag-5wt%Cu-2wt%Al	○
1j	Ag-5wt%Cu-1wt%Al-1wt%Sb	○
1k	Ag-3wt%Cu-2wt%Al-1wt%Zn	○
比較例	Ag-2wt%Cu-0.2wt%Ir	△

【0045】実施例2

直径120mm、板厚0.6mm、ピッチ0.74μmの螺旋状のグルーブが形成されたポリカーボネート基板

を用い、有機色素追記型光ディスクを試作した。有機色素記録層はシアニン色素を有機溶媒に溶解してスピコートで塗布した。膜厚は120nm、光反射層は銀-銅

系合金の150nm、その主構成元素の銀-銅系合金と、その添加元素の元素組成比(at%)を表2に示す。

【0046】反射膜の成膜はすべてアネルバ製インラインスパッタリング装置ILC-3105を用いてスパッタリング法で行った。ガス圧力は2mTorrである。光反射層(放熱層)の組成はあらかじめこの組成で作成した合金ターゲットを用いた。スパッタの後、紫外線硬

化樹脂大日本インキ製SD301をスピンコートし、紫外線で硬化させた。その後、同様のプロセスで作成した別のディスクと記録面同士を粘着シートで貼り合せた。紫外線硬化樹脂と貼り合せシートの合計厚さは約50μmであった。

【0047】

【表2】

実施例	反射放熱層材質	高温高湿試験後の エラー増加
2 a	Ag-10wt%Cu-1wt%Al	○
2 b	Ag-4wt%Cu-5wt%Ir	○
2 c	Ag-15wt%Cu-0.1wt%Al	○
2 d	Ag-8wt%Cu-2wt%Zn	○
2 e	Ag-10wt%Cu-1wt%Cd	○
2 f	Ag-10wt%Cu-1wt%Sn	○
2 g	Ag-10wt%Cu-1wt%Sb	○
2 h	Ag-5wt%Cu-5wt%Al	○
2 i	Ag-5wt%Cu-2wt%Al	○
2 j	Ag-5wt%Cu-1wt%Al-1wt%Sb	○
2 k	Ag-3wt%Cu-2wt%Al-1wt%Zn	○
比較例	Ag	x

【0048】実施例3

直径120mm、板厚0.6mm、ピッチ0.6μmの螺旋状のグルーブが形成されたポリカーボネート基板を用い、光磁気ディスクを試作した。この基板は中心付近のクランプ部のみ板厚1.2mmである。誘電体第1保護層はSiNxの75nm、記録層はCd₂₄Fe₆₁Co₁₅(at%)の30nm、Cd₃₁Fe₆₉(at%)の50nm、Tb₂₀Fe₆₈Co₁₂(at%)の50nmの3層構成で、誘電体第2保護層はSiNxの30nm、光反射層は銀-銅系の合金の100nm、その主構成元

素の銀-銅系合金と、その添加元素の元素組成比(at%)を表3に示す。成膜はすべてアネルバ製インラインスパッタリング装置ILC-3105を用いてスパッタリング法で行った。ガス圧力は記録層中のTbFeCoのみ5mTorrそれ以外は、2mTorrである。スパッタの後、紫外線硬化樹脂大日本インキ製SD301をスピンコートし、紫外線で硬化させた。貼り合せしないで、単板で使用した。

【0049】

【表3】

実施例	反射放熱層材質	高温高湿試験後の エラー増加
3 a	Ag-10wt%Cu-1wt%Al	○
3 b	Ag-4wt%Cu-5wt%Ir	○
3 c	Ag-15wt%Cu-0.1wt%Al	○
3 d	Ag-8wt%Cu-2wt%Zn	○
3 e	Ag-10wt%Cu-1wt%Cd	○
3 f	Ag-10wt%Cu-1wt%Sn	○
3 g	Ag-10wt%Cu-1wt%Sb	○
3 h	Ag-5wt%Cu-5wt%Al	○
3 i	Ag-5wt%Cu-2wt%Al	○
3 j	Ag-5wt%Cu-1wt%Al-1wt%Sb	○
3 k	Ag-3wt%Cu-2wt%Al-1wt%Zn	○
比較例	Ag	x

【0050】実施例4

直径120mm、板厚0.6mm、ピッチ0.6μmの螺旋状のグループが形成されたポリカーボネート基板を用い、無機追記型光ディスクを試作した。記録層はBi₂Te₃の15nm、Sb₂Te₃の15nm、光反射層は銀-銅系の合金の80nm、その主構成元素の銀-銅系合金と、その添加元素の元素組成比(at%)を表4に示す。成膜はすべてアネルバ製インラインスパッタリング装置ILC-3105を用いてスパッタリング法

で行った。ガス圧は光反射層(放熱層)の組成はあらかじめこの組成で作成した合金ターゲットを用いた。スパッタの後、紫外線硬化樹脂大日本インキ製SD301をスピンコートし、紫外線で硬化させた。その後、同様のプロセスで作成した別のディスクと記録面同士を粘着シートで貼り合せた。紫外線硬化樹脂と貼り合せシートの合計厚さは約50μmであった。

【0051】

【表4】

実施例	反射放熱層材質	高温高温試験後の エラー増加
4 a	Ag-10wt%Cu-1wt%Al	○
4 b	Ag-4wt%Cu-5wt%Ir	○
4 c	Ag-15wt%Cu-0.1wt%Al	○
4 d	Ag-8wt%Cu-2wt%Zn	○
4 e	Ag-10wt%Cu-1wt%Cd	○
4 f	Ag-10wt%Cu-1wt%Sn	○
4 g	Ag-10wt%Cu-1wt%Sb	○
4 h	Ag-5wt%Cu-5wt%Al	○
4 i	Ag-5wt%Cu-2wt%Al	○
4 j	Ag-5wt%Cu-1wt%Al-1wt%Sb	○
4 k	Ag-3wt%Cu-2wt%Al-1wt%Zn	○
比較例	Ag	×

【0052】実施例5

直径120mm、板厚1.2mmのガラス板上に、Niメッキで形成した、ピッチ0.74μmの螺旋状のグループが形成された基板を用い、相変化型光磁気ディスクを試作した。光反射層(放熱層)は銀-銅系の合金の100nm、その主構成元素の銀-銅系合金と、その添加元素の元素組成比(at%)を表5に示す。誘電体第1保護層は(Ge-1wt%Al)Nの20nm、記録層はAg₈In₁₂Sb₅₅Te₂₅(at%)の15nm、誘電体第2保護層はZnS-20at%SiO₂の20nm、樹脂保護層60μm、成膜はすべてアネルバ製インラインスパッタリング装置ILC-3105を用いてス

パッタリング法で行った。ガス圧力は記録層中のTbFeCoのみ5mTorrそれ以外は、2mTorrである。光反射層(放熱層)の組成はあらかじめこの組成で作成した合金ターゲットを用いた。スパッタの後、紫外線硬化樹脂大日本インキ製SD301をスピンコートし、スピンコート中に紫外線で硬化させた。こうすることで、内外周の樹脂コート層の厚みむらを抑えた。樹脂保護層を記録再生光が透過するためにこの厚みむらは収差の原因になる。

【0053】

【表5】

実施例	反射放熱層材質	高温高温試験後の エラー増加
5 a	Ag-10wt%Cu-1wt%Al	○
5 b	Ag-4wt%Cu-5wt%Ir	○
5 c	Ag-15wt%Cu-0.1wt%Al	○
5 d	Ag-8wt%Cu-2wt%Zn	○
5 e	Ag-10wt%Cu-1wt%Cd	○
5 f	Ag-10wt%Cu-1wt%Sn	○
5 g	Ag-10wt%Cu-1wt%Sb	○
5 h	Ag-5wt%Cu-5wt%Al	○
5 i	Ag-5wt%Cu-2wt%Al	○
5 j	Ag-5wt%Cu-1wt%Al-1wt%Sb	○
5 k	Ag-3wt%Cu-2wt%Al-1wt%Zn	○
比較例	Ag	△

【0054】比較例1

実施例1と同様の相変化型ディスクであるが、光反射層（放熱層）をAg-2wt%Cu-0.2wt%Irとした。

比較例2

実施例2と同様の有機色素型追記ディスクであるが、光反射層（放熱層）を純銀とした。

比較例3

実施例3と同様の光磁気型ディスクであるが、光反射層（放熱層）を純銀とした。

比較例4

実施例4と同様の無機合金型追記ディスクであるが、光反射層（放熱層）を純銀とした。

比較例5

実施例5と同様の相変化型ディスクであるが、光反射層（放熱層）を純銀とした。

【0055】以上、全ての光ディスクについて、試作後に記録再生を行った。その後80℃85%RHの高温湿度環境下で500時間放置し、初期記録した信号のエラーの変化を見た。膜面側から記録再生する型の実施例5、比較例5の光ディスクは、波長650nmのNA0.8の光ヘッドを用いた。それ以外のディスクは、波長650nmNA0.63の光ヘッドを用いた。記録再生は、線速度3.5m/s 記録記号はランダムなデータ列をEFM+変調した。クロックは、膜面側から再生する表5のメディアは30MHz、それ以外は26MHzの信号を用いた。エラー率の初期値に対する高温湿度試験後の増加率が1.5倍未満を○印、1.5～2倍を△印、2倍以上を×印として判定した。以上の結果を、表1には相変化型光ディスク、表2には有機色素型追記光ディスク、表3には光磁気型光ディスク、表4には無機追記型光ディスク、表5には膜面再生相変化型光ディスクについて、それぞれ示した。

【0056】

【発明の効果】以上から、本発明によれば、光磁気型光ディスク、有機色素型追記光ディスク、光磁気型光ディスク、無機追記型光ディスク等の光記録媒体の光反射層（放熱層）に主構成元素が銀-銅系の合金に、更に請求項1～6に示した添加元素を添加した合金層を設けたことにより、銀反射放熱層の化学的安定性が向上し、優れた信頼性と耐久性を発揮させる光記録媒体を提供できる。また、従来から化学的安定性の高い銀合金としての銀-Pd系合金が知られているが、本発明による添加元素はPdよりも低廉で、耐腐食性、優れた保存性の向上した銀-銅系合金からなる光反射層を提供できる。更には、この銀-銅系合金は、スパッタリングにおける成膜レートがアルミニウム合金に比べて速いため、生産上のタクトタイムが短縮でき、ディスクを安価に提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施形態である、相変化型光ディスクの概念断面図を示す。

【図2】本発明の一実施形態である、有機色素型追記光ディスクの概念断面図を示す。

【図3】本発明の一実施形態である、光磁気型ディスクの概念断面図を示す。

【図4】本発明の一実施形態である、無機追記型光ディスクの概念断面図を示す。

【図5】本発明の一実施形態である、膜面再生相変化型光ディスクの概念断面図を示す。

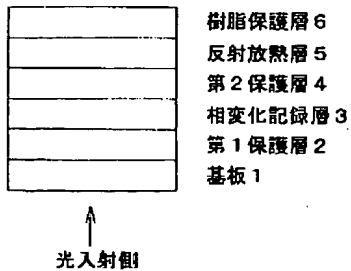
【符号の説明】

- 1, 7, 11, 17, 22 基板
- 2, 12, 23 誘電体第1保護層
- 3, 24 相変化型記録層
- 4, 14, 25 誘電体第2保護層
- 5, 9, 15, 20, 光反射層（放熱層）
- 6, 10, 16, 21 樹脂保護層
- 8 有機記録層

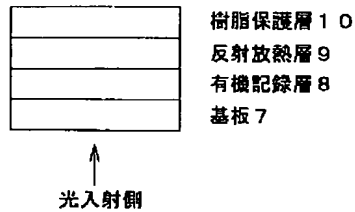
13 光磁気記録層
18, 19 合金化記録層

26 樹脂保護層(光透過層)

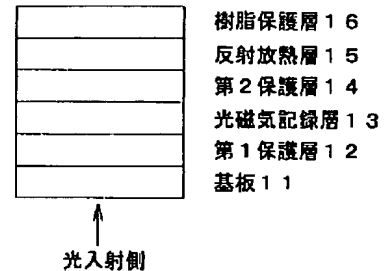
【図1】



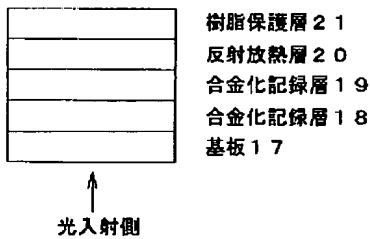
【図2】



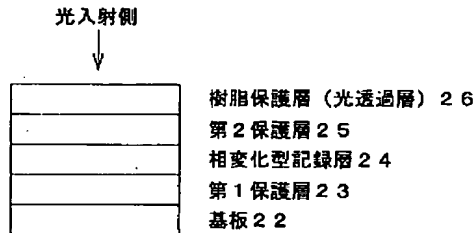
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 芝口 孝
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内
(72)発明者 鈴木 栄子
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(72)発明者 田代 浩子
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内
(72)発明者 譲原 肇
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

Fターム(参考) 5D029 MA13
5D075 EE03 FG01